

4/7/6  
DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000593967

WPI Acc No: 68-28863P/197209

Incorporating into the starting materials a stabilising Cu cpd. (pref. 0.001-0.3% Cu on nylon), a stabilising halogen cpd. (e.g. KI having 0.1 to 5% I on nylon)

Patent Assignee: MONSANTO CO (MONS )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 72006507	B						197209 B
DE 1297805	A						196801

Priority Applications (No Type Date): JP 6417708 A 19640331

Abstract (Basic): JP 72006507 B

Incorporating into the starting materials a stabilising Cu cpd. (pref. 0.001-0.3% Cu on nylon), a stabilising halogen cpd. (e.g. KI having 0.1 to 5% I on nylon) and an arylsulphonamide such as N-ethyl-toluene sulphonamide (pref. 0.1-0.8% weight on nylon).  
Derwent Class: A23; A95; E14

①耐熱劣化性ナイロン組成物及びその製造方法

②特 願 昭39-17708

③出 願 昭39(1964)3月31日

④審 判 昭42-6554

⑤発 明 者 エドモンド・ホール・バーグナック

アメリカ合衆国フロリダ州ベンサ

コラ・ウットニー・ドライブ782

⑥同 ロバート・テッド・ライト

アメリカ合衆国フロリダ州ベンサ

コラ・パンフエリオ・ドライブ

311

⑦出 願 人 モンサント・コンパニー

アメリカ合衆国ミズリー州セント

ルイス・ノース・リンドバーグ・

ブールバード800

代 理 人 弁理士 杉村信近 外1名

発明の詳細な説明

本発明は熱により引き起される劣化に対する耐性の優れたナイロンの製造に関するものであり、特に熱が加わり続けることにより発生する劣化に対する耐性を向上せしめる添加剤を含有するナイロン重合体及びかかる重合体の製造方法又この重合体を織物構体等に成形する方法に関するものである。

ナイロン製糸は自動車のタイヤを造るのに広く用いられている。ナイロン糸がビスコースレイヨン糸より勝る重要な利点は、前者が高温度に於て著しく長期間強度を低下せず曲げることができる点にある。この性質がある為に、ナイロン糸を高温度条件下で用いる補強タイヤに極めて好適である。ナイロンはこの固有の利点があるに拘らず、熱退化性に対するナイロンの耐性を更に向上する研究が多数行われた。ナイロン重合体に混合せしめる或る種の化学添加剤が知られ長期間の高温度により起る退化を減少せしめるか阻止した。

既に銅化合物とハロゲン化合物の組合せを添加剤をナイロンに比較的少量混合せしめる場合、耐熱劣化性を増すことが発表されている。ナイロンの熱安定性を向上するかかる銅化合物とハロゲン化合物の例を後で示す。一般に銅の添加量がある点迄増加するとそれに比例してナイロン中の銅化合物の存在により熱安定作用を増すことを確めた。不幸にして耐熱安定剤を含有するナイロンを溶融紡糸法でフィラメントに紡糸する場合には、15 p. p. m 以上の銅化合物の分量水準をフィラメントに確実に維持することはできない。銅が重合体に多量添加されると溶融紡糸フィラメントに存在する銅量は、添加する銅量よりも著しく少ないことを確めた。フィラメント中に存在する銅以外の添加銅は紡糸装置の表面に沈着する。ナイロン中の銅化合物含有量を高め且つこのナイロンから溶融紡糸されるフィラメントに通常維持できる量以上の銅化合物を沈着せしめることなく銅量を維持することが望ましいことは当然である。

本発明の目的は優れた耐熱劣化性を有するナイロンを得んとするにある。

本発明の他の目的は組合せ添加剤の存在により耐熱劣化性の優れたナイロン組成物を得んとするにある。

更に本発明の目的は組合せ添加剤により耐熱劣化性を向上させたナイロン組成物から成形したナイロン構体を得んとするにある。

尚本発明の他の目的は耐熱劣化性の優れたナイロン及びナイロン織物用糸の製造法を得んとするにある。

本発明の目的は、ナイロンに特定な熱安定性組合せ添加剤を混合せしめることにより達成される。この組合せは少量の安定用銅化合物と、少量の安定用ハロゲン化合物とナイロンに化学的不活性でナイロンに対し約0.025~1.0重量%の分量のアリールスルホンアミドとで構成する。このナイロンは、ナイロン形成性単量体成分と特定熱安定用組合せ添加剤との混合物を形成し、然る後この

生成せる混合物をナイロン形成温度でナイロン形成性単量体を所望重合度に重合するに足る十分な時間加熱することにより製造する。このナイロン重合体を従来法により操作し繊維構体に成形する。

本発明の実施に使用するナイロンは、主重合鎖の構成部としてカルボンアミドの繰返基を有し、構体要素がフィラメントの軸方向に配向するフィラメントに形成することができる長鎖合成重合体カルボンアミドである。ナイロンには、6-アミノカブロン酸の如きモノアミノモノカルボン酸を重合させて得たものと、適当なジアミンとジカルボン酸例えばヘキサメチレンジアミンとアジピン酸を重合させて得たものと2種類がある。多くの他のナイロン形成性単量体成分を本発明のナイロンの製造に用いることができること明らかである。例えば2-ピロリドン及び1,1-アミノウンデカン酸を重縮合させ夫々ナイロン-4とナイロン-11にすることができる。又ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸を重縮合させナイロン-610にすることができる。最も有用なナイロンは0.4又はそれ以上の固有粘度で示される高分子量を有する。この高分子量ナイロンは、織物品位のフィラメントに形成することができる。通常市販のナイロン-66（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩を重縮合して作る）に対しては、固有粘度約0.7～1.3の範囲である。

固有粘度は一連のナイロン重合体溶液の比粘度を先ず決定して確めることができる。これ等のデータをグラフに図表化し、これから固有粘度を計算する。特に例えば濃度 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 及び 0.5 重量%の一連の重合体溶液を作る。100 シリースの粘度計管を用い、25℃に於ける流出時間(秒)を、使用する各溶液及びその溶剤につき決定する。比粘度は次式

$$N_{sp} = \frac{\text{溶液の流出時間}}{\text{溶剤の流出時間}} - 1$$

により決定する。 $N_{sp}/濃度\%$ を濃度%に対し図表化したグラフをつくる。各点を通る直線を引き、この線を濃度0点迄外挿法により引き、固有粘度を決定する。即ち外挿した線が $N_{sp}/濃度\%$ 軸と交わる点を固有粘度とする。

組合せ添加剤の銅化合物は溶解状態でナイロンに混合する。即ちこれはナイロン中に均一に分散し元素銅を含有しない。銅化合物には有機又は無

機酸の第一銅及び第二銅塩がある。アルカン酸例  
えば酢酸、酪酸、ラウリン酸、パルミチン酸及び  
ステアリン酸の銅塩を可とする。比較的少量の銅  
化合物をナイロン中に存在せしめる必要がありこ  
れによりナイロンを一層耐熱劣化性とする。溶解  
させる銅化合物の分量は、ナイロンに対する銅の  
重量%で表わし、通常約0.0.0.1〜0.3%である  
がこれより少量又は多量の銅化合物を使用するこ  
とができる。このナイロンをフィラメントに溶解  
紡糸する場合、経験によれば15 p. p. m. 以上の  
銅化合物は、期待する耐熱劣化に対しても比例的には  
安定性を向上せしめない。何となればこの過剰の  
銅化合物は、重合体形成とフィラメント形成の間  
にフィラメント形成装置の表面に銅化合物を沈殿  
することにより除外されるからである。驚くべき  
ことには、銅化合物の分量が、組合せ添加剤を使  
用する場合に重合体及びフィラメント形成間に発  
生する通常の銅損失なしに銅として15  
p. p. m. とする若しくは過剰量でナイロンフィラ  
メント形成に用いることができることを見出した。  
この銅化合物の増加は、ナイロンに一層優れた熱  
劣化に対する安定性を与える。この様にナイロン  
が多量の銅を保持できることは、ナイロン中にア  
リールスルホンアミドを熱安定性添加剤に組合せ  
て存在せしめることに基因する。何となればアリ  
ールスルホンアミドが存在せぬと15 p. p. m. 以  
上の銅はナイロンをフィラメントに溶解紡糸する  
間に多量に失われるからである。

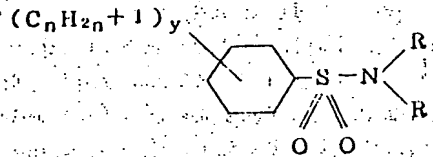
臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化ナトリウム、沃化カリウムが本装置用組合せ添加物に用いるのに好適なハロゲン化合物である。アルカリ金属臭化物と沃化物も又使用することができる。これに包含される他のハロゲン化合物はハロゲン化水素酸；塩化マグネシウムの如き他の金属ハロゲン化物；及び塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、沃化アンモニウムの如きハロゲン化アンモニウムがある。ハロゲン化合物の分量はポリアミドの重量に対し普通約0.1～5.0%であるがそれより少量でも多量のハロゲン化合物は使用される。

組合せ添加物の23項目の肝要な成分はナイロンに化学的に不活性であるアリアルスルホンアミドである。即ちアリアルスルホンアミドはナイロン形成性単量体物質又はナイロン重合体と反応しナイロン重合体鎖の1部になる様であつてはならない。このアリアルスルホンアミドはナイロンと混

5

6

和する場合相溶性であるが、アリアルスルホンアミドが反応し鎖の中央部に於て又は連鎖剤か連鎖停止剤としてナイロン分子の構成部を形成すべきではない。アリアルスルホンアミドはスルホンアミドのナイロンとの非反応性に作用せぬアルキル基の如き置換基をベンゼン環上に有することができる。又不活性N-置換基をスルホンアミドに存在させることができる。溶融紡糸中の銅化合物を保有を誘発するアリアルスルホンアミドは次の一般式



(式中のRは非反応性1価の基、特に水素又はアルキル基、アリアル基及び1~8個の炭素原子を有する環状アルキル基の如き炭化水素；nは1~8の整数、yは0~3の整数を示す)を有する。本発明に使用できるスルホンアミドには：ベンゼンスルホンアミド；N-エチルベンゼンスルホンアミド；N-エチルN-メチルベンゼンスルホンアミド；p-トルエンスルホンアミド；O-トルエンスルホンアミド；N-メチル-p-トルエンスルホンアミド；N-エチル-O-トルエンスルホンアミド；N-エチル-p-トルエンスルホンアミド；N-N-ジエチル-p-トルエンスルホンアミド；N-1-ドデシル-p-トルエンスルホンアミド；N-n-ブチル-p-トルエンスルホンアミド；N-ブチル-p-トルエンスルホンアミド；N-N-ジ-n-ブチル-p-トルエンスルホンアミド；2,3-ジメチルベンゼンスルホンアミド；N-エチル-2,3-ジメチルベンゼンスルホンアミド；N-クロヘキシル-p-トルエンスルホンアミド等の化合物並びにこれ等の化合物の混合物がある。アリアルスルホンアミド化合物の分量はポリアミドの重量に対し通常約0.025~1.0%である。特にこの分量はナイロ

ン約0.1~0.8重量%を可とする。  
組合せ添加剤は種々の方法でナイロンへ混入させることができる。好適な1法は、組合せ添加剤の成分を、重合前に先んじナイロン形成性単量体成分と混合することである。然し添加剤の混入は、

重合中如何なる時期にナイロン形成性反応体と一緒に又は別々に行うことはできる。熱安定剤の添加は、溶融ナイロン又はナイロン結晶の表面に添加した後均質化し次いで押出成形する。

5 組合せ熱安定剤を混入したナイロン重合体は、種々の形に成形加工することができる。例えば、この重合体は糸、剛毛、フィルム等に溶融紡糸することができる。物品をこのナイロンから成形し、又表面をこのナイロンで被覆することができる。

10 次に実施例及び参考例につき本発明を説明する。但し実施例及び参考例中の「部」及び「%」は特記せぬ限り総て重量を意味するものとする。

#### 参考例

ヘキサメチレンジアミンのアジピン酸塩の50重量%水溶液を生成し、この溶液に酢酸第一銅を添加し最終ナイロン重合体に4.5 p. p. m. の銅を含有せしめた。更に沃化カリウムをこの溶液に添加し最終ナイロン重合体に於てカリウム165 p. p. m. 含有せしめた。ナイロン重合体をかくして生成せる溶液から従来の連続重合法で作製、蒸発器、反応器、フラッシュャー、仕上器の順で使用

20 する水の除去ユニットを使用した。仕上器から出る溶融ナイロン重合体を砂を含有する標準紡糸パック、次いで紡糸口金の210個の孔へ圧送し延伸した1260デニールのフィラメント束を形成した。このフィラメントを5.4倍に延伸し、空気入りタイヤの補強に使用する市販用糸を生成した。この糸の銅分を分析し、この糸は最初4.0 p. p. m. の銅を含有し、紡糸が進むにつれて糸中の銅含有量は急速に15 p. p. m. 迄低下し、新しい紡糸パックを使用する迄この濃度を維持することを確めた。

糸の両端を25mm当り10回捻り次いでひだを25mm当り10回捻つた。これはタイヤを補強する通常の未加工コード構造であり、この未加工コードはある条件にして加熱及び撓曲により起る劣化に関しその行動を決定した。得たるデータを本発明の組合せ熱安定添加剤を含有する糸から作った同様のコードで同一試験を行い得られるデータと比較した。比較データを次表に示し又種々の試験を次に説明する。

#### 実施例

ナイロン製タイヤコードを、酢酸第一銅と沃化カリウムを添加し80 p. p. m. の銅と475 p. p. m. のカリウムを含有せしめ、N-エチル

7

p-tert-ブチルエンスルホンアミドを添加して最終ナイロン重合体中に後者のスルホンアミドを0.5%含有せしめること以外は前記参考例と同様にして製造した。この糸の銅分を分析し、銅80 p. p. m含有していることを確めた。この糸の銅含有量は5紡糸バツクを2週間変えなかつたが一定であつた。これはアリアルスルホンアミドが存在すると溶融紡糸したナイロン糸中の銅化合物を高度に含有せしめ、通常アリアルスルホンアミドが存在せぬ場合に起る重合体の形成及び重合体をフィラメント10に押し出す間の重大な銅の損失がないことを示す。参考例と実施例のコードの熱安定性を比較した。

表

コードの物理的性質	参考例	実施例
1. 初めの強度 kg	19.0	19.9
2. 加熱後の強度 kg	15.0	17.8
3. 加熱後の強度損失率%	21%	11%
4. 浸漬、熱延伸後の強度 kg	16.8	19.5
5. 浸漬、熱延伸後の強度損失率	11%	2%
6. 浸漬、熱延伸及び弛緩後の強度 kg	17.7	19.5
7. 浸漬、熱延伸及び弛緩後の強度損失率	7%	1.6%
8. テンションバイブレーター寿命、分	834	1496

上表に於て夫々10×10コードの初期破壊強度(1)を従来法で測定した。このコードを比較試験し空気入りタイヤの補強材としてコードの予期通りの成績を示した。第1試験に於て、各コードの試料を引張らずに200℃の油中に8時間置き、然る後コードの試料の破壊強度(2)を測定した。本発明の組合せ熱安定添加剤(実施例)を含有するナイロンコードの強度損失は僅か11%であつたが、これに対して参考例の従来の添加剤を含有するナイロンコードの強度低下は21%であつた。

第2試験に於ては、これ等のコードをナイロンタイヤ用コードを作る為の従来法で浸漬及び熱延伸した。特にコードをラテックスと従来のレゾルジノール-ホルムアルデヒド樹脂状物質との混合

8

物を含有する液浴を通した。この浴は固形物を10%含有し、常温にした。コードはこの固形物の約3重量%を被着し、次いで180℃の加熱室を通過させることにより乾燥し、加熱室通過時間は8秒とした。乾燥したコードを14秒間、205℃で14%の連続熱延伸を施した。加熱浸漬及び熱延伸した後コードの破壊強度(4)を測定した。本発明の熱安定組合せ添加剤を含有するナイロンコードの強度損失率は僅か2%であり、これに対し参考例の従来の添加剤を含有するナイロンコードの強度損失率は11%であつた。

第3試験に於ては、第2試験で浸漬し熱延伸したコードを5分間121℃で引張らずに加熱した。弛緩した後コード破壊強度試験(6)を測定した。熱安定組合せ添加剤を含有せしめたナイロンコードの強度損失率は僅か1.6%であつたが、これに対し参考例の従来の添加剤を含有するナイロンコードの強度損失率は7%であつた。

第4試験に於て、コードを高温に於ける長時間の撓曲に耐える力を評価した。グッドリッチコードテンションバイブレーターを用いた。コードをこの1端の板に固定した。遊端に2.7kgのおもしをかけた。コードは200℃で板の振動により直ちに撓曲した。コードの破壊する経過時間を記録した。本発明の組合せ添加剤を含有したナイロンコードは、1496分間の加熱引張り振動を与えた後破壊し、これに対して対照コードは834分後破壊した。

同様にかかるコードをナイロン-6、ナイロン-610等より作り、他のアリアルスルホンアミド、銅化合物及びハロゲン化合物を熱安定組合せ添加剤に用いた場合に同様な優れた結果を得た。

上述の如く本発明は多数の利点を有することが分るがこれ等の利点の内ナイロン糸に付与される加熱劣化に優れた抵抗がある。添加剤を用いるとナイロン糸は加熱及び撓曲圧力により起る退化を防止する。従つて本発明の加熱安定添加剤を含有するナイロン糸は、空気入りタイヤ及び使用中特に高温に於て高度に撓曲する他のゴム製品の補強に極めて好適である。

本発明の実施に當つては次の各項を包含するものとする。

(1) 特許請求の範囲第1項記載のナイロン組成物から成形した織物構体。

(2) ナイロンとしてナイロン-66又はナイロン

(3) 少

(C

(ジ

子

は

化

イ

し

(4) 0.0

し

ニ

織

(5) サ

量

安

る

ン

と

の

重

0.1

ホ

熱

66

(7) ナ

銅

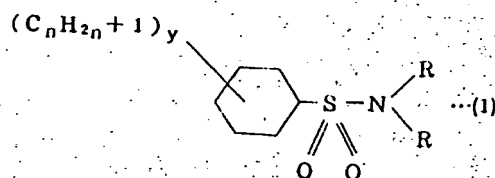
前

性

約

—6を用いた前項記載の構体。

- (3) ナイロン織物構体に少量の安定用銅化合物と少量の安定用ハロゲン化合物と更に次式



(式中のRは水素原子、又は1~8個の炭素原子を有する炭化水素基、nは1~8の整数、yは0~3の整数を示す)で表わされナイロンに化学的に不活性なアリアルスルホンアミドをナイロンに対し約0.025~1.0重量%とを混入した耐熱劣化性ナイロン織物構体。

- (4) ナイロン織物系に、ナイロンに対し銅として0.001~0.3重量%の酢酸第一銅と沃化物として0.1~5.0重量%の沃化カリウムと更にN-エチルトルエンスルホンアミド約0.025~3.0重量%とを混入した耐熱劣化性ナイロン織物系。

- (5) 6-アミノカブロン酸又はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの塩のナイロン形成性単量体成分と、少量の安定用銅化合物と、少量の安定用ハロゲン化合物と、前記(1)式で表わされるナイロンに化学的に不活性のアリアルスルホンアミドをナイロンに対し約0.1~0.8重量%との混合物を形成し、この混合物を加熱し、このナイロン形成性単量体成分を重合させて高分子量のナイロンとする耐熱劣化性ナイロンの製造方法。

- (6) アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの塩と、ナイロンに対し約0.001~0.03重量%の酢酸第一銅と、ナイロンに対し約0.1~5.0重量%の沃化カリウムと、ナイロンに対し約0.1~0.8重量%のN-エチルトルエンスルホンアミドとの混合物を形成しこの混合物を加熱し、この塩を重合させて高分子量ナイロン—6とする耐熱劣化性ナイロンの製造方法。

- (7) ナイロン形成用単量体成分と、少量の安定用銅化合物と、少量の安定性ハロゲン化合物と、前記(1)式で表わされるナイロンに化学的に不活性のアリアルスルホンアミドをナイロンに対し

この混合物を加熱し、この単量体成分を重合させ高分子量のナイロンとし、この重合せるナイロンを糸に形成するナイロン織物糸の製造方法。

- (8) 6-アミノカブロン酸又はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの塩のナイロン形成性単量体成分と、ナイロンに対し約0.001~0.3重量%の酢酸第一銅と、ナイロンに対し約0.1~5.0重量%の沃化カリウムと、前記(1)式に示されるナイロンに化学的に不活性アリアルスルホンアミドをナイロンに対し約0.1~0.8重量%とを混合した混合物を形成し、この混合物を加熱し、この単量体成分を重合させ高分子量ナイロンとし、この重合せるナイロンを糸に形成するナイロン織物糸の製造方法。

- (9) ナイロン形成性成分としてアジピン酸とヘキサメチレンジアミンを用いる前項記載の方法。

- (10) 上記アリアルスルホンアミド成分としてN-エチルトルエンスルホンアミドを用いる前項記載の方法。

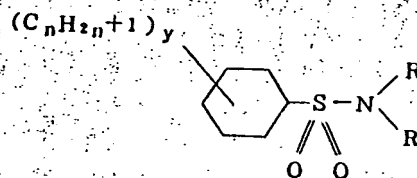
- (11) 上記アリアルスルホンアミド成分としてN-エチル-p-トルエンスルホンアミドを用いる前項記載の方法。

#### 特許請求の範囲

- 1 少量の安定用銅化合物と少量の安定用ハロゲン化合物を混入し熱劣化に対し耐える様にするナイロン組成物に於てナイロンに対し化学的に不活性のアリアルスルホンアミドをナイロンに対し約0.025~1.0重量%混入せしめることを特徴とする耐熱劣化性ナイロン組成物。

- 2 ナイロンに、少量の安定用銅化合物と、少量の安定用ハロゲン化合物と、ナイロンに対し化学的に不活性なアリアルスルホンアミドをナイロンに対し0.025~1.0重量%とを均一に混入させることを特徴とする耐熱劣化性ナイロンの製造方法。

- 3 ナイロン形成性単量体成分と少量の安定用銅化合物と少量の安定用ハロゲン化合物と次式



(式中のRは水素原子又は1~8個の炭素原子を有する炭化水素基、nは1~8、yは0~3を示

す)で表わされるナイロンに対し化学的に不活性なアリールスルホンアミドをナイロンに対し0.025~1.0重量%との混合物を形成し、この

生成せる混合物を加熱し、この単量体成分を重合させて高分子量ナイロンを生成することを特徴とする耐熱劣化性ナイロンの製造方法。

⑤I,  
C of  
D of

⑤ボ

⑤特

⑤出

⑤発

同

同

⑤出

代

発明  
本  
であ  
有す  
た主  
のて  
本  
てい  
とに  
及び  
メン  
本  
はポ  
チレ  
線状  
テレ  
ドし  
従  
ロン  
イロ  
られ  
性能  
性等  
中カ